

JP5017682

Publication Title:

AQUEOUS DISPERSION AND AQUEOUS COATING RESIN COMPOSITION
PREPARED THEREFROM

Abstract:

Abstract of JP5017682

PURPOSE: To obtain an aq. dispersion and an aq. coating resin compsn. from the dispersion which has high degrees of processability, coin scratch resistance and corrosion resistance by blending a specific polyurethane resin with a water-soluble org. compd., water and neutralizer at specific rations. **CONSTITUTION:** A polyurethane resin (a) prep'd. by reacting a polyester diol (a) contg 20-100mol% arom. dicarboxylic acid units among units with a org. di-isocyanate (b) and, is necessary a chain extender (c) having a molecular wt. of less than 500 at a component ratio: $0.8 \leq b/(a+c) \leq 1$ (by equivalent), and having a urethane group concn. of 300 to 5000 equivalents/10⁶g, a reduced viscosity of 0.2-to 1.5-dl/g and an acids value of at least 50 equivalents/10⁶g is blended with a water-soluble org. compd. (B) having a b.p. of at most 250 deg.C, water (C), and a neutralizer (D) to prepare an aq. dispersion having an A/B/C wt. ration of 1-70/0-69/9-99, a B/(B+C)wt. ratio of 0 to 0.7 and a D/(acid value of A) ratio of 0.1 to 20 (by equivalent). Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-17682

(43) 公開日 平成5年(1993)1月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/06	N F Z	8620-4 J		
C 0 9 D 5/02				
175/06	P H Q	8620-4 J		
	P H W	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平3-195909	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成3年(1991)7月9日	(72) 発明者	田近 弘 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	戸川 恵一郎 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	藤本 弘 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 水系分散体およびこれを用いた水系塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 高度の折り曲げ加工性、耐コインスクラッチ性、耐食性に優れた皮膜形成能を有するポリウレタン系水系分散体および水系塗料を提供する。

【構成】 50当量/10⁶ g以上の酸価と300～

5,000当量/10⁶ gのウレタン結合濃度のポリウレタン樹脂(A)、水溶性有機化合物(B)、水(C)および中和剤(D)が下記式2)～4)を満足する水系分散体及びこれを用いた水系塗料用組成物。

式2) $A/B/C = 1 \sim 70/0 \sim 69/9 \sim 99$ (重量比)
 式3) $B/(B+C) = 0 \sim 0.7$ (重量比)
 式4) $D/(Aの酸価) = 0.1 \sim 2.0$ (当量比)

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸成分のうちの20～100モル％が芳香族ジカルボン酸であるポリエステルジオール(a)、有機ジイソシアネート化合物(b)および必要により分子量500未満の鎖延長剤(c)を式1)に示す割合で反応させたウレタン基濃度が300～5,000当量/10⁶g、還元粘度が0.2～1.5dl/*

$$\text{式1)} \quad 0.8 < (b) / ((a) + (c)) \leq 1 \quad (\text{当量比})$$

$$\text{式2)} \quad A/B/C = 1 \sim 70/0 \sim 69/9 \sim 99 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式3)} \quad B/(B+C) = 0 \sim 0.7 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式4)} \quad D/(A\text{の酸価}) = 0.1 \sim 2.0 \quad (\text{当量比})$$

【請求項2】 請求項1に記載の水系分散体100重量部(固形部)に対し、該水系分散体と反応し得る硬化剤1～60重量部を配合してなることを特徴とする水系塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリウレタン樹脂を有効成分とする水系分散体に関し、さらに詳しくは、高度の折り曲げ加工性と耐コインスクラッチ性、耐食性を兼ね備え、特にプレコート鋼板用プライマーに適したポリウレタン樹脂の水系分散体およびこれを用いた水系塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より塗料、インキ、コーティング剤、接着および繊維製品や紙などの各種処理剤の分野で有機溶剤が多量に用いられてきているが、近年の石油資源の節約、環境汚染防止、RAC T等の有機溶剤排出規制の実施、さらには消防法の改正に伴う有機溶剤の制限、作業環境濃度の規制強化などと有機溶剤の使用は年々困難な状況となりつつある。

【0003】 そこで種々の方法、例えば(1)ハイソリッドタイプ、(2)非水系ディスパージョンタイプ、(3)水系ディスパージョン、(4)エマルジョンタイプ、(5)無溶剤タイプなどが提案され、すでに実施されているものの多い。これらの中でも水系ディスパージョンタイプはその取扱い易さ故に最も汎用性があり有望視されている。

【0004】 一方、近年、いわゆるプレコート鋼板は経済性、生産性の面からポストコート法に代わって、屋根材、建材、家電機器の分野で広く使用されるようになってきている。プレコート鋼板はその製造工程上、キズがつき易くまた折り曲げ加工部の耐食性においてもポストコートに劣るという欠点がある。加工工程におけるキズの発生はとりもなおさず鋼板素地の腐食の原因となり、折り曲げ加工の工程におけるクラックの発生等の鋼板の耐食性の低下の大きな原因となっている。プレコート鋼板の利用分野の拡大において上記2点の解決、すなわち耐コインスクラッチ性の向上と、折り曲げ加工性の改良は現在当業界において最大の課題となっている。

*g、かつ酸価が50当量/10⁶g以上であるポリウレタン樹脂、(B) 沸点が250℃以下の水溶性有機化合物、(C) 水、および(D) 中和剤を含み、かつ(A)、(B)、(C)および(D)が式2)、3)および4)の配合比を満足することを特徴とする水系分散体。

【0005】 プレコート鋼板用プライマーには、現在溶剤型のエポキシ樹脂または共重合ポリエステル樹脂が使用されている。溶剤型のエポキシ樹脂は鋼板に対する密着性、コインスクラッチ性、耐食性にすぐれているが、折り曲げ加工時にクラックが入り、高度の折り曲げ加工性の要求に対しては満足なものが得られていない。また、ポリエステル系の高加工用塗料との層間の密着性も良くないという問題もある。

【0006】 また、溶剤型の共重合ポリエステル樹脂をプライマーに用いた場合、折り曲げ加工性は極めて良好であるが、コインスクラッチ性に劣るため加工工程においてキズが発生し、外観不良や耐食性の低下を起こすという欠点がある。

【0007】 溶剤型の樹脂においてはこれらの問題を解決したものとして、特願平1-305961号に記載されるポリウレタン樹脂が提案されている。

【0008】 一方、プレコート鋼板用プライマーの水性を考えた場合、前述したとおりプライマーに用いられる樹脂は高度の耐食性が要求されるためとりわけその疎水性が強く、これをいかに水に分散または水溶化させるかが大きな課題である。さらに、一旦水性化された樹脂より形成された塗膜に耐水性、耐食性等をいかに付与するかも重要な課題である。これらの技術的解決は樹脂の種類を問わず難易度の高いものであり、実用化には至っていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 前述したように、高度の加工性とコインスクラッチ性、耐食性を兼ね備えた水系樹脂およびこれを用いた水系塗料用樹脂組成物はいまだ開発されておらず、業界から強く要望されているものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らはこのような現状を考慮し、折り曲げ加工性に優れたかつコインスクラッチ性および耐食性に優れた水系分散体およびこれを用いた水系塗料用樹脂組成物について鋭意検討した結果、本発明に達した。

【0011】 すなわち、本発明は(A) 酸成分のうちの20～100モル％が芳香族ジカルボン酸であるポリエ

3

ステルジオール (a)、有機ジイソシアネート化合物 (b) および必要により分子量500未満の鎖延長剤 (c) を式1) に示す割合で反応させたウレタン基濃度が300~5,000当量/10⁶ g、還元粘度が0.2~1.5 dl/g、かつ酸価が50当量/10⁶ g、上であるポリウレタン樹脂、(B) 沸点が250℃以下の水溶性有機化合物、(C) 水、および (D) 中和剤を*

$$\text{式1)} \quad 0.8 < (b) / ((a) + (c)) \leq 1 \quad (\text{当量比})$$

$$\text{式2)} \quad A/B/C = 1 \sim 70/0 \sim 69/9 \sim 99 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式3)} \quad B/(B+C) = 0 \sim 0.7 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式4)} \quad D/(A \text{の酸価}) = 0.1 \sim 2.0 \quad (\text{当量比})$$

【0012】本発明の水系分散体およびこれを用いた水系塗料用樹脂組成物はプレコート鋼板用プライマーに用いた場合、水系でありながら従来技術の溶剤型エポキシ樹脂と比較して、より高度のコインスクラッチ性を有し、かつ折り曲げ加工性、上塗りとの層間密着性に著しく優れる。また、溶剤型の共重合ポリエステル樹脂と比較して、同等以上の折り曲げ加工性を有し、かつコインスクラッチ性、耐食性に著しく優れる。

【0013】本発明で用いるポリエステルジオール (a) は酸成分のうち20~100モル%が芳香族ジカルボン酸である。芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-p, p'-ジカルボン酸、ジフェニル-m, m'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-p, p'-ジカルボン酸、2,2'-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、インデンジカルボン酸などを挙げられ、これらの一種または2種以上が組み合わせて使用される。これらの芳香族ジカルボン酸は塗膜物性および経済性から任意に選択できるものであるが、塗膜物性特に機械的特性および溶解性の点からテレフタル酸とイソフタル酸を併用して使用することが好ましく、さらに好ましくはテレフタル酸が酸成分の40~60モル%の範囲である。また、無水トリメリット酸などの3官能以上のカルボン酸を10モル%以下の範囲で使用しても良い。

【0014】また、本発明で用いるポリエステルジオール (a) は必要に応じて酸成分の80モル%未満、好ましくは60モル%以下の範囲でコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸またはシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂環族ジカルボン酸などを使用することができる。脂肪族ジカルボン酸としては塗膜物性および経済性を考慮してアジピン酸を酸成分の10モル%以下で使用することが好ましい。

【0015】また、必要に応じて5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホフタル酸、ナトリウムスルホフタル酸などのスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸を酸成分の一部として10モル%以下の範囲で使

4

*含み、かつ (A)、(B)、(C) および (D) が式2)、3) および4) の配合比を満足することを特徴とする水系分散体および該水分散体100重量(固形部)に対し、該水系分散体と反応し得る硬化剤1~60重量部を配合してなることを特徴とする水系塗料用樹脂組成物である。

用しても良い。また、2-ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸を使用しても良い。

【0016】また、本発明で用いるポリエステルジオール (a) に用いられるグリコール成分としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジメチロールヘプタン、ジメチロールペンタン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、TCDグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド誘導体、ビスフェノールSエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド誘導体、ビスフェノールFエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド誘導体などを挙げることができる。このうちビスフェノールAまたはビスフェノールFのエチレンオキシド2~6モル付加物あるいはシクロヘキサジメタノールをグリコール成分の30モル%以上使用することが好ましく、ポリエステルジオール (a) においてビスフェノールA、ビスフェノールFおよびシクロヘキサン骨格のいずれかの繰返し単位が10~70重量%含まれることが特に好ましい。

【0017】また、2-ナトリウムスルホ-1,4-ブタンジオール、2-カリウムスルホ-1,4-ブタンジオールなどのスルホン酸金属塩基含有グリコールを全グリコール成分に対し10モル%以下の範囲で使用することもできる。

【0018】また、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3官能以上のグリコールを10モル%以下の範囲で使用してもよい。

【0019】また、上記以外のポリエステルジオール (a) の成分として公知の酸性リシ化合物の金属塩基を含有するジカルボン酸またはグリコールを挙げることができる。

【0020】ポリエステルジオール (a) の分子量は5

5

00~15,000、好ましくは1,000~5,000の範囲である。分子量が500未満ではポリエステル樹脂の特長がずり曲げ加工性が悪化する上、後述する還元粘度のポリウレタン樹脂を得るためには、ウレタン基濃度が著しく高くなり、溶解性、水分散性や折り曲げ加工性に悪影響を及ぼす。また、分子量が15,000を越えるとウレタン変成後のウレタン基濃度が300当量/10⁶g未満となり、良好なコインスクラッチ性が得られない。

【0021】本発明の(A)ポリウレタン樹脂を製造する際に用いられる有機ジイソシアネート化合物(b)としてはトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネートなどの脂肪族、脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

【0022】ポリウレタン樹脂を製造する際、必要により用いられる分子量500未満の鎖延長剤(c)はイソシアネート基に対して反応性の高い官能基を2個以上有する化合物である。好ましくはこれらの官能基が2個であるが、3個以上の化合物を併用することもできる。

【0023】これらの鎖延長剤はポリウレタン樹脂中のウレタン基濃度を高め、コインスクラッチ性を改善し、またポリウレタン樹脂に特有な強靱性を付与する効果がある。

【0024】鎖延長剤のうちカルボキシル基を含有するものは本発明のポリウレタン樹脂に必要な50当量/10⁶g以上の酸価を付与するために必要である。酸価は良好な水分散性とコインスクラッチ性および耐食性を得るために必要である。好ましい酸価は150~600当量/10⁶gであり、50当量/10⁶g未満では良好な水分散性が得られない。

【0025】鎖延長剤の具体的な化合物としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタジオールなどのグリコール類、モノエタノールアミン、N-メチルエタノールアミンなどのアミノアルコール類、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミン類、ジメチロールプロピオン酸、酒石酸などのカルボキシル基含有グリコールなどが挙げられる。

【0026】このうち好ましいものとしてはネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、および酸価

6

を付与するために好適なジメチロールプロピオン酸が挙げられる。

【0027】本発明の(A)ポリウレタン樹脂は前述したポリエステルジオール(a)と必要に応じて分子量500未満の鎖延長剤(c)を有機溶媒に溶解した後、有機イソシアネート化合物(b)を式1)で示した割合で仕込み60~90℃で反応させる方法、またはあらかじめポリエステルジオール(a)を当量的に過剰のイソシアネート化合物(b)と60~90℃で反応させた後に鎖延長剤(c)を式1)で示した割合で仕込、さらに反応させ重合を完結させる方法など、公知の方法で合成されるものである。

【0028】本発明の(A)ポリウレタン樹脂を合成する際に使用する有機溶媒は公知の任意の有機溶媒を使用することができるが、後述するように水と置換する必要があるため低沸点で溶解性があり、かつ水との親和性の良好なメチルエチルケトンが最も好ましい。

【0029】さらに、(A)本発明のポリウレタン樹脂はウレタン基を300~5,000当量/10⁶g、好ましくは1,500~3,000当量/10⁶g含み、かつ酸価が50当量/10⁶g以上、好ましくは250~600当量/10⁶gであり、かつ還元粘度が0.5~1.5dl/g、好ましくは0.5~1.0dl/gであることを特徴とするものである。また、塗膜物性からそのガラス転移温度は40~90℃が好ましい。

【0030】ウレタン基濃度が300当量/10⁶g未満であると良好なコインスクラッチ性が得られない。酸価が50当量/10⁶g未満であると良好な水分散性が得られない。還元粘度が0.2dl/10⁶g未満では良好な折り曲げ加工性が得られず、1.5dl/10⁶gを越えると、著しく溶液粘度が上昇し好ましくない。

【0031】本発明の(A)ポリウレタン樹脂は単独または2種類以上混合して使用できる。

【0032】本発明に用いられる(B)水溶性有機化合物はポリウレタン樹脂の意識的に低められた水に対する親和性を高め、水に対する分散性を補助する目的で使用される。すなわち、本発明のポリウレタン樹脂と水溶性有機化合物および水との三者が共存した状態で良好な水分散体が得られる。

【0033】本発明に用いられる(B)水溶性有機化合物は20℃で1リットルの水に対する溶解度が20g以上の有機化合物であり、具体的には脂肪族および脂環族のアルコール、エーテル、エステルおよびケトン化合物などが挙げられる。例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールなどの一価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテ

ート類、エチルカルビトール、ブチルカルビトールなどのジエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテート類、プロピレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテート類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、イソホロンなどのケトン類である。特に好ましいのはブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどである。

【0034】これらの水溶性有機化合物は単独または2種以上を併用することができる。これらの水溶性有機化合物の沸点は250℃以下であることが必要である。沸点が250℃を越えると得られた水系分散体を塗布した後、良好な乾燥性が得られない。

【0035】本発明のポリウレタン樹脂を水に分散させる場合は上記の方法で付加したカルボキシル基を中和剤で中和して解離させる必要がある。アルカリ中和をしないとカルボキシル基が解離せず良好な水分散性が得られない。

【0036】(D) 中和剤としては、アンモニア水、メチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、ビス-ヒドロキシプロピル-メチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリエ*

$$\text{式2)} \quad A/B/C = 1 \sim 70/0 \sim 69/9 \sim 99 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式3)} \quad B/(B+C) = 0 \sim 0.7 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式4)} \quad D/A \text{の酸価} = 0.1 \sim 2.0 \quad (\text{当量比})$$

【0039】水系分散体に含まれる(A) ポリウレタン樹脂の配合比が(A) + (B) + (C)の総量に対して1重量%未満の場合は水分散体の粘度が低くなりすぎ、コーティング時にハジキを生じやすい。また、70重量%を越える場合は逆に粘度が高くなり過ぎ好ましくない。

【0040】(B) 水溶性有機化合物を配合させる場合、(B) 水溶性有機化合物と(C) 水との配合割合において、(B) が5重量%以上の場合優れた水分散性および透明性のものが得られ、また、コーティング性に優れるため塗膜の外観に優れる。70重量%を越えると系の引火点が低くなるなどの問題が生じてくる。

【0041】中和剤の配合量は(D) 中和剤/(A) ポリエステル樹脂の酸価 = 0.1 ~ 2.0 (当量比)、好ましくは1.0 ~ 2.0 (当量比)の範囲である。この比率が0.1 (当量比) 未満ではカルボキシル基を十分解離できず、良好な水分散性が得られない。また、2.0 (当量比) を越えると乾燥後に塗膜に残存して耐水性を低下させたり、水系分散体を貯蔵中にポリエステル樹脂が加水分解するなどの悪影響を及ぼす。

【0042】本発明の水系分散体はそのままでも使用されるが、該水系分散体100重量部(固形部)に対しこれと反応し得る硬化剤を1~60重量部配合して塗料用

*チルアミン、ビス-2-ヒドロキシプロピルアミン、N-メチル-エタノールアミン、アミノメチルプロパノール、3-アミノ-1-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル1-3-プロパンジオール、アミノメチル-プロパンジオール、シクロヘキシルアミン、t-ブチルアミンなどのアミン類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの弱酸と強塩基の塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などを挙げるができる。これらの中和剤は乾燥、硬化後に塗膜中に残存すると塗膜物性に悪影響を及ぼすため、乾燥、硬化後に揮発して残存しないアンモニア水、ジメチルエタノールアミンなどの低沸点アミンが好ましい。

【0037】本発明の水系分散体は有機溶媒中で合成した(A) ポリウレタン樹脂溶液と(B) 水溶性有機化合物、(C) 水、(D) 中和剤をあらかじめ混合しておき、減圧または常圧で有機溶媒を留去する方法など公知の方法により製造される。

【0038】どのような製造方法においても、(A) ポリウレタン樹脂、(B) 水溶性有機化合物、(C) 水、および(D) 中和剤の配合比は水系分散体の性能を保持するうえで重要な要素であり、式1)、2)、および3)の配合比を満たすことが必要である。

樹脂組成物としても使用できる。代表的な硬化剤としてはアミノ樹脂、エポキシ化合物およびイソシアネート化合物の郡より選ばれた1種以上の化合物を配合して使用することができる。

【0043】アミノ樹脂としては、例えば尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどのホルムアルデヒド付加物、さらにこれらの炭素数が1~6のアルコールによるアルキルエーテル化合物を挙げるができる。具体的にはメトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロールN、N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられるが、好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミンであり、それぞれ単独または併用して使用することができる。

【0044】エポキシ化合物としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエス

ル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジエーテル、プロピレングリコールジグリシジエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジイソシアヌレート、1, 4-ジグリシジ

オキシベンゼン、ジグリシジプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジエーテル、トリメチロールエタントリグリシジエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジエーテルなどを挙げることができる。

【0045】さらにイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートあるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノール

アミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。

【0046】イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであってもよい。イソシアネートブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなそのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレン

ン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて得られる。

【0047】これらの架橋剤には硬化剤あるいは促進剤を併用することもできる。架橋剤の配合方法としては (A) ポリウレタン樹脂に混合する方法、さらにあらかじめ (B) 水溶性有機化合物または (C) 水との混合物に溶解または分散させる方法があり、架橋剤の種類により任意に選択することができる。

【0048】本発明の水分散体には、顔料、染料および各種添加剤を配合して使用することができ、特にプレコート鋼板用コーティング剤または防錆顔料を配合してプライマー塗料に好適である。また、スプレー塗装もできる。

【0049】

【実施例】以下実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。実施例において単に部とあるものは重量部を示す。

【0050】各測定項目は以下の方法に従った。

【0051】(1) 還元粘度 η_{sp}/c (dl/g)
充分乾燥したポリウレタン樹脂0.10gをフェノール/テトラクロロエタン (容量比6/4) の混合溶媒25ccに溶かし、30℃で測定した。

【0052】(2) 数平均分子量
ゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) 法により測定し、ポリスチレン換算で示した。

【0053】(3) 酸価
充分乾燥した試料0.2gを精秤し20mlのクロロホルムに溶解した。ついで、0.01Nの水酸化カリウム (エタノール溶液) で滴定して求めた。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

【0054】(4) ガラス転移点温度
示差走査熱量計 (DSC) を用いて、20℃/分の昇温速度で測定した。サンプルは試料5mgをアルミニウム押え蓋型容器に入れ、クランプして用いた。

【0055】(5) ポリエステルジオールの組成分析
NMR (核磁気共鳴法) などにより分析した。

【0056】(6) ウレタン基濃度
全仕込量中の有機ジイソシアネート化合物の仕込量から算出し、当量/10⁶ gで示した。

【0057】(7) コインスクラッチ性
塗装鋼板塗膜を10円硬貨を用いて力強く引っかき、塗膜のはくり状態を目視により判定した。

◎: プライマーが基材 (鋼板) からほとんどはくりせず、かつプライマーと上塗りとの層間密着性も良好で上塗りのみ凝集破壊する。

○：プライマーが基材からわずかにはくりするが、プライマーと上塗りとの層間密着性は良好。

△：プライマーは基材からほとんどはくりしないがプライマーと上塗りとの層間密着性が不良で、上塗りが容易にはくりする。

×：プライマーごと上塗りが基材からはくりする。プライマーの基材に対する密着性が不十分。××：プライマーごと上塗りが基材から著しくはくりする。

【0058】(8) 加工性(Tバンド法)

塗装鋼板を5℃の恒温室に1時間以上放置後、4Tから順次0Tまで折り曲げ、屈曲部に発生する割れを15倍のルーペで観察し判定した。例えば、折り曲げ部に同じ厚さの鋼板を3枚はさみ折り曲げた時に割れが発生せず、同様に2枚はさみ折り曲げた時の割れが発生した場合、加工性がTバンドで3Tであるといい、従ってTバンドの数字の小さい方が加工性が良好である。

【0059】(9) 耐沸水性

塗装鋼板をイオン交換水中に浸漬し、8時間煮沸した後取りだし、塗膜を観察判定した。

○：プリスターなし、密着性100/100

△：プリスター発生

×：著しくプリスター発生

【0060】(10) 耐食性

塗装鋼板にカッターナイフでクロスカットを施し、JIS K-5400に準じて塩水噴霧試験を500時間行った後、クロスカット部をセロテープはくりを行いそのはくり幅で評価した。

◎：はくり幅2mm未満

○： " 2mm以上3mm未満

△： " 3mm以上4mm未満

×： " 4mm以上

【0061】(11) プライマー塗料の調製(水系の場合)

ガラス瓶に水系分散体を100固形部、アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂としてのスミマールM40W(住友化学工業社製)10固形部、硬化促進剤としてのバタトルエンスルホン酸0.25部、防錆顔料としてのジンククロロメート30部、酸化チタン50部、ガラスビーズ(直径5mm)250部を配合、攪拌後ベイントシェカーで4時間振とう、分散しプライマー塗料を得た。

【0062】(12) プライマー塗料の調製(溶剤系の場合)

ガラス瓶に溶剤系比較樹脂を100固形部、アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂としてのスミマールM40S(住友化学工業社製)10固形部、硬化促進剤としてのバタトルエンスルホン酸0.25部、防錆顔料としてのジンククロロメート30部、酸化チタン50部、ガラスビーズ(直径5mm)250部を配合、攪拌後ベイントシェカーで4時間振とう分散させ、プライマ

ー塗料を得た。

【0063】(13) 上塗り塗料(I)の調製

ガラス瓶の共重合ポリエステル樹脂であるパイロン200(東洋紡績社製)20固形部、パイロン500(東洋紡績社製)80部、アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂としてのサイメル325(三井サイアナミッド社製)25固形部、硬化促進剤としてのバタトルエンスルホン酸0.25部、酸化チタン125部、レベリング剤MKコンク(共栄社油脂化学工業社製)0.5部、シクロヘキサノン400部、ガラスビーズ(直径5mm)250部を配合、攪拌後ベイントシェカーで4時間振とう分散させ、上塗り塗料(I)を得た。

【0064】(14) 塗装鋼板の作製と塗膜物性評価

あらかじめクロメート処理を施した0.5mm厚の電気亜鉛めっき鋼板に前述したプライマー塗料を乾燥膜厚が5μmになるようにパーコーターで塗布し、220℃で50秒焼き付けた。ついで、冷却後プライマー塗膜上に前述した上塗り塗料(I)を乾燥膜厚が25μmになるようにパーコーターで塗布し、70℃で10分セッティングした後、235℃で60秒焼き付けて塗装鋼板を作製した。得られた塗装鋼板を前述した方法により評価した。

【0065】(15) ポリエステルジオールの合成例

ポリエステルジオール(a)の合成

攪拌機、温度計およびヴィグリュ一分留管を具備した4つ口フラスコにジメチルテレフタレート291部、ジメチルイソフタレート291部、エチレングリコール266部、ネオペンチルグリコール240部および触媒としてテトラブチルチタネート0.3部を仕込み、180~230℃で生成するメタノールを系外に留去しながら、5時間エステル交換反応を実施した。ついで、ヴィグリュ一分留管を取り外し反応系を30分かけて5mmHgまで減圧し、この間210℃まで昇温した。さらに、0.3mmHg、210℃で重縮合反応を30分間行いポリエステルジオール(a)を得た。得られたポリエステルジオール(a)はNMRによる組成分析の結果、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=50/50/48/52(モル比)であり、還元粘度0.25dl/10⁶g、数平均分子量2,200、酸価7.5当量/10⁶gの淡黄色透明の樹脂であった。

【0066】ポリエステルジオール(b)、(c)の合成

ポリエステルジオール(a)の合成例と同様にして、組成が表1に示されるポリエステルジオール(b)、(c)を合成した。ポリエステルジオール(a)と同様に組成分析、および樹脂特性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0067】ポリエステルジオールの比較合成例

【0068】ポリエステルジオール(d)~(f)の合

成

ポリエステルジオール (a) の合成例と同様にして、組成が表1に示されるポリエステルジオール (d) ~ (f) を合成した。ポリエステルジオール (a) と同様に組成分析、および樹脂特性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0069】ポリウレタン樹脂の合成例

【0070】ポリウレタン樹脂 (g) の合成

冷却管を具備した4つ口フラスコにポリエステルジオール (a) 100部、鎖延長剤としてのネオペンチルグリコール4部、メチルエチルケトン153部を仕込み、80℃で加熱溶解した。ついで、60℃に冷却し、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート39部を仕込み10分攪拌した。ついで、80℃に加熱し促進剤としてのジブチルチンジラウレート0.04部を添加し1時間反応させた。さらに、ジメチロールプロピオン酸10部を仕込み80℃で3時間反応させポリウレタン樹脂 (g) を得た。得られたポリウレタン樹脂 (g) は還元粘度0.55dl/g、酸価495当量/10⁶ g、ウレタン基濃度2.039当量/106 gの淡黄色透明の液体であった。

【0071】ポリウレタン樹脂 (h) ~ (m) の合成
ポリウレタン樹脂 (g) と同様にして組成が表2に示される淡黄色透明のポリウレタン樹脂 (h) ~ (m) を合成した。ポリウレタン樹脂 (g) と同様に組成分析および樹脂特性の測定を行った。結果を表2に示す。

【0072】ポリウレタン樹脂の比較合成例

【0073】ポリウレタン樹脂 (n) ~ (s) の合成

ポリウレタン樹脂 (g) と同様にして組成が表2に示される淡黄色透明のポリウレタン樹脂 (n) ~ (s) を合成した。ポリウレタン樹脂 (g) と同様に組成分析および樹脂特性の測定を行った。結果を表3に示す。

【0074】実施例1

ポリウレタン樹脂 (g) 60部 (30固形部)、水68部、28%アンモニア水1.8部をヴィグリュウ分留管を具備した2Lフラスコに仕込み攪拌しながら60℃に加熱した。ついで、アスピレーターで緩やかに減圧しメチルエチルケトンを完全に留去した後、冷却して水系分散体を得た。得られた水系分散体は安定であり、半透明の良好なものであった。

【0075】次に所定の塗膜物性および耐食性を評価したところ、コインスクラッチ性は従来技術の溶剤系のポリエステル樹脂またはエポキシ樹脂と比較して著しく良好であり、加工性および耐食性は従来技術の溶剤系エポキシ樹脂と比較して著しく良好であった。結果を表4に示す。

【0076】実施例2~7

ポリウレタン樹脂 (h) ~ (m) について表4に示す分散組成物について実施例1と同様に評価した。結果を表4に示す。

【0077】比較例1~7

合成例ポリウレタン樹脂 (i)、比較ポリウレタン樹脂 (n) ~ (s) について実施例1と同様に表5および表6に示す分散組成で評価を行った。結果を表5および表6に示す。

【0078】比較例8~9

従来の溶剤系と比較するために比較ポリエステルジオール (e) およびエポキシ樹脂エポコート1007 (油化シェルエポキシ社製) をシクロヘキサノン/ソルベッソ150=50/50 (重量比) 混合溶剤に溶解し、塗膜物性を評価した。結果を表7に示す。

【0079】表1~7で明らかなように、本発明の水系分散体はその分散安定性に優れ、さらには、その塗膜物性であるコインスクラッチ性、加工性および耐食性にも優れる。

【0080】

【発明の効果】本発明の水系分散体はスルホン酸金属塩基などの極性基を含有せず、カルボキシル基のみで非常に水分散性が良好であり、透明性の良好な水系分散体を得られる。そのため、従来相反と言われていた水分散性と耐水性ともに優れるため、塗料、コーティング剤、バインダー、接着剤、繊維および紙処理剤として有用であり、とりわけPCMプライマー用に適する。さらには、本発明の水系分散体は従来技術の溶剤系ポリエステル樹脂と比較して、コインスクラッチ性、耐食性に優れ、さらに、従来技術の溶剤系エポキシ樹脂と比較して折り曲げ加工性に優れる。また、本発明の水系分散体は低粘度であるため、ハイソリッド化が可能であり、またスプレー塗装も可能である。

40 【表1】

			合成例			比較合成例		
			a	b	c	d	e	f
樹脂組成 (モル比)	酸成分	テレフタル酸	50	49	47	52	48	15
		イソフタル酸	50	51	45	48	52	
		アジピン酸			8			85
	グリコール	エチレングリコール	48	46	50	49	45	56
		ネペンチルリコール	52		50	51		
		BPE-20 *		54			55	44
樹脂特性	還元粘度 (dl/g)		0.25	0.23	0.20	0.75	0.80	0.20
	数平均分子量		2,200	2,200	2,000	23,000	25,000	2,000
	酸価 (当量/10 ⁶ g)		7.5	8.7	5.5	6.5	5.7	9.2

*) BPE-20 : ビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物 (三洋化成工業株)

【表2】

			合 成 例						
			g	h	i	j	k	l	m
樹脂成分 (部)	ポリエステルジオール	a	100						
		b		100	100	100	100	100	
		c							100
	鎖延長剤	NPG 1)	4	4	7	9	26	4	4
		DMPA 2)	10	10	5	3	16	10	10
	ジイソシアネート	MDI 3)	39	39	37	35	100		40
		HDI 4)						25	
	還元粘度 (dl/g)		0.55	0.66	0.56	0.60	0.70	0.66	0.53
樹脂特性	酸 価 (当量/10 ⁶ g)		495	498	254	165	500	538	485
	カルキ基濃度 (当量/10 ⁶ g)		2039	2039	1987	1905	3339	2141	2078
	ガラス転移点温度 (°C)		78	86	85	84	93	45	48

1)ネペンチルリール 2)ジメチルプロピオン酸 3)ジフェニルメタンジイソシアネート 4)ヘキサメチレンジイソシアネート

【表3】

			比較合成例					
			n	o	p	q	r	s
樹脂成分 (部)	ポリエチレン ジオール	a	100					
		b		100				
		d			100			
		e				100		
		f					100	100
	鎖延長剤	NPG 1)	12	12	1	1	4	26
		DMPA 2)					10	16
	ジイソシアネート	MDI 3)		39	3	3	39	102
		HDI 4)	26					
	還元粘度 (dl/g)		0.85	0.66	1.01	1.15	0.60	0.70
樹脂特性	酸 価 (当量/10 ⁶ g)		11	6	6	10	501	487
	カルキ基濃度 (当量/10 ⁶ g)		2243	2066	231	231	2039	3344
	ガラス転移点温度 (°C)		40	86	67	75	-20	-12

1) ネフチルグリコール 2) ジメチロールプロピオン酸 3) ジフェニルメタンジイソシアネート
4) ヘキサメチレンジイソシアネート

【表4】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A)	ポリウレタン樹脂	g	h	i	j	k	l	m
	(固形分)	30	35	30	30	30	30	35
(B)	アクリロニリル (部)		7	14				
	アクリルビニール (部)				14	7	7	7
(C)	水 (部)	68	57	56	56	62	62	57
(D)	28%アミン水 (部)	1.8	2.1	0.9		1.8		1.8
	ジメチルアミン (部)				0.7		1.7	
配合比	A/B/C (重量比)	30/ 0/70	35/ 7/58	30/14/56	30/14/56	30/ 7/63	30/ 7/63	35/ 7/58
	B/(B+C) (重量比)	0	11/89	20/80	20/80	10/90	10/90	11/89
	D/(Aの酸価) (当量比)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
分散特性	分散安定性	○	○	○	○	○	○	○
塗膜物性	コシツケ	○	○	○	○	○	○	○
	加工性 (5℃)	1T	1T	1T	1T	1T	0T	0T
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○
	耐食性	○	○	○	○	○	○	○

【表5】

		比較例			
		1	2	3	4
(A)	ポリウレタン樹脂	n	o	p	q
	(固形部)	30	30	30	30
(B)	ブチルアルコール (部)	7	14		
	ブチルカルビトール (部)			14	14
(C)	水 (部)	63	56	56	56
(D)	28%アモニア水 (部)	0.04	0.02	0.02	
	ジメチルエタノールアミン (部)				0.04
配合比	A/B/C (重量比)	30/7/63	30/14/56	30/14/56	30/14/56
	B/(B+C) (重量比)	10/90	20/80	20/80	20/80
	D/(Aの酸価) (当量比)	1.0	1.0	1.0	1.0
分散特性	分散安定性	×	×	×	×
塗膜物性	インクラフ	—	—	—	—
	加工性 (5℃)	—	—	—	—
	耐沸水性	—	—	—	—
	耐食性	—	—	—	—

【表6】

		比較例		
		5	6	7
(A)	ポリウレタン樹脂	h	r	s
	(固形部)	35	30	30
(B)	アクリル酸 (部)	7	7	
	アクリル酸ビニール (部)			7
(C)	水 (部)	58	62	62
(D)	28%アミン水 (部)	0	1.8	
	ジメチルエタノールアミン (部)			1.7
配合比	A/B/C (重量比)	35/ 7/58	30/ 7/63	30/ 7/63
	B/(B+C) (重量比)	11/69	10/90	10/90
	D/(Aの酸価) (当量比)	0	1.0	1.0
分散特性	分散安定性	×	○	○
塗膜物性	コイルクラック	—	×	×
	加工性 (5℃)	—	OT	OT
	耐沸水性	—	×	×
	耐食性	—	×	×

【表7】

		比較例	
		8*	9*
(A)	ポリエステルオール	e	
	エポキシ樹脂		EP-1007**
塗膜物性	コシクラゲ	×	△
	加工性 (5℃)	1T	3T
	耐沸水性	○	○
	耐食性	○	○

* 溶剤系

** エピコート1007 (油化シェルエポキシ樹脂製)